云 南 植 物 研 究 1990；12(4)：453—456
Acta Botanica Yunnanica

# 团花树皮的化学成分*

钟纪育 王文端 张壮鑫** 蒋忠德
（中国科学院西双版纳热带植物园，云南勐腊666303）

# CHEMICAL CONSTITUENTS FROM THE BARK OF ANTHOCEPHALUS CHINENSIS

Zhong Jiyu, Wang Wendaun, Zhang Zhuangxin, Jiang Zhongde
(*Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Academia Sinica,* Mengla Yunnan 666303)

**关键词** 团花；生物碱；卡丹宾；团花酸
**Key words** *Anthocephalus chinensis*; Alkaloids; Cadambine; Cadambagenic acid

团花〔*Anthocephalus chinensis* (Lam.) A. Rich. ex Walp. (Syn. *A. cadamba* Miq.)〕为广泛分布在南亚及我国南方六省区的速生乔木树种，资源十分丰富。树皮在印度古医“阿优吠陀（Ayurvedo）”经中用于治疗蛇咬伤、解热退烧〔1〕、发烧、贫血、霍乱〔2〕等多种疾病。引起各国医药界的注意，从中已分出了吲哚生物碱甙类〔3〕，奎宁类生物碱〔4〕、及三萜皂甙等成分〔5〕。鉴于我国传统中药钩藤早已被制成治疗高血压的“钩藤总碱”，日本学者Katsuya Endo〔6〕等证实钩藤的有效成分是 3α-二氢卡丹宾和3β-二氢卡丹宾，它们具有强而持久的降压作用，其效价已接近利血平。但在钩藤中仅以微量成分存在，团花树皮中它们是主要成分，为开发利用团花而立题进行本项研究。

作者从100公斤团花树皮中除分离得到卡丹宾外，还进一步分离鉴定了 3α-二氢卡丹宾、3β-二氢卡丹宾、3β-异二氢卡丹宾，并从卡丹宾氢化转化为 3α-及3β-二氢卡丹宾。同时还得到齐墩果酸和团花酸。

## 实 验 部 分

熔点用微量显微熔点仪（PHMK）测定，未经校正；红外光谱用IR-577 Perking型仪测定，紫外光谱用 UV-577-双波双光束分光光度计，核磁共振光谱用 WH-90 型，

1989-01-09收稿，1990-01-03定稿
* 国家自然科学基金资助项目。
**现在中国科学院昆明分院工作。

Bruker-400型仪测定；质谱用Finnigan-4510型质谱仪测定，采用20 eV的电子轰击电离源。高效液相色谱仪为日本Waters 仪用μBondapak CN柱，甲醇-氯仿（95∶5）为洗脱剂。柱层析和薄层层析用青岛海洋化工厂的200—300目硅胶，展开剂：氯仿-甲醇（10∶1，加3滴水），显色剂：10%硫酸-乙醇液，改良的碘化铋钾试剂显色；紫外分析灯，碘蒸气。

从369.5公斤本园栽培团花树皮晒干得100公斤干皮，粉碎后以工业乙醇迴流提取5次，合并浓缩得17.8升浓糖浆状物，放置2天沉出褐色丹宁质11.5公斤，滤除。清液调至pH 2（用盐酸），用醋酸乙酯萃取，浓缩萃取液得白色粉末92克（得率0.095%），从中分离出晶Ⅰ，得率0.008%，残余物经薄层层析证明含有4个皂甙成分，常法水解得唯一的皂甙元一晶Ⅱ，得率0.022%，水解液经纸层析验证含D-葡萄糖、L-鼠李糖，L-岩藻糖。

醋酸乙酯提取后的水液调至碱性，醋酸乙酯萃取得晶Ⅲ13克（得率0.014%），结晶Ⅳ105克（得率0.107%），析出以上结晶后的浓缩物256克（得率0.26%），以上共得总生物碱321克（得率0.34%）。

此外，从晶Ⅳ的结晶母液中分出三个粉末状生物碱Ⅴ、Ⅵ和Ⅶ，得率分别为0.031%，0.018%及0.0016%。256克浓缩物经检查均含有以上生物碱，并仍以卡丹宾为主要成分。

卡丹宾的氢化　用纯制的卡丹宾（薄层层析只一点，Rf 0.72）100，200，300，400，500毫克（计5次），溶于冰醋酸：水（1∶9）中，在搅动下缓缓加入固体硼氢化钠（$NaBH_4$）至黄色退尽，用碳酸钾中和，正丁醇提取，提取物用制备性薄层层析分离，再用高效液相色谱进行定量分析。薄层层析中：卡丹宾 Rf0.72，3α-二氢卡丹宾Rf 0.65，3β-二氢卡丹宾Rf 4.46。高效液相色谱定量分析结果是：卡丹宾占22.37%，3α-二氢卡丹宾占12.73%，3β-二氢卡丹宾占64.9%，均为白色粉末状物。

**晶Ⅰ**：白色丛集状结晶，mp 301—302℃，经与标准品对照，其质谱、红外光谱、紫外光谱、核磁共振氢谱和碳谱与齐墩果酸（oleanolic acid）完全一致。

**晶Ⅱ**　白色粉末状细结晶，mp 313—315℃，$[\alpha]_D^{28}+95°$（c 0.043，乙醇）IR$\nu_{max}$（KBr）：3460（OH），2600（氢链），1385，1374。1360（偕二甲基），1680（-COOH），820，830（C＝C）$cm^{-1}$；MS m/z：486（$M^+$，$C_{30}H_{46}O_5$），454（M-$H_2O$-$CH_3$），438（60%），299（a碎片），274，218，203，189（b碎片），135，121，95，81，69，55，43。$^{13}C$ NMR（δ，ppm）：38.4（C-1），27.1（C-2），80.1（C-3），38.6（C-4），55.1（C-5），18.1（C-6），32.4（C-7），39.4（C-8），47.6（C-9），37.0（C-10），23.1（C-11），122.0（C-12），143.2（C-13），41.5（C-14），27.6（C-15），23.3（C-16），46.5（C-17），42.2（C-18），45.7（C-19），30.5（C-20），33.6（C-21），32.4（C-22），28.0（C-23），15.5（C-24），15.2（C-25），16.7（C-26），180.0（C-27），178.0（C-28），33.1（C-29），23.4（C-30）。以上数据应为团花酸（cadambagenic acid）[4]，即18-α氢，3β-羟基-齐墩果-12-烯-27，28-二羧酸（18α，olean-12-en-3β-hydroxy-27，28-dioic acid）。

**晶Ⅲ**　无色棱柱状晶，mp 127—129℃，薄层层析 Rf 0.74，荧光灯下无色，

Drangendorff's试剂为棕红色斑点，据 IR、MS 判断为具有四氢β-卡波林（tetrahydro-β-carboline）结构特征的新的生物碱，其结构正在深入研究中。

**晶Ⅳ**　白色针状结晶，mp 215—217℃，经与标准品的 IR，UV，$^1$H NMR，$^{13}$C NMR，MS对照，证明为卡丹宾（cadambine）。

**晶Ⅴ**　得率0.031%，白色无定形粉末，Rf 0.65，荧光强兰色斑点，MS m/z：546（$M^+$，$C_{27}H_{34}N_2O_{10}$），383（$C_{21}H_{23}N_2O_5$；M-glucosyl），366（$C_{21}H_{22}N_2O_4$：366-CHO），365，331，321，254，225，169，139，109，77，69，43。UV$\lambda_{max}$(EtOH，log ε）227（4.4），240（4.1），283（3.7）nm．IR$\nu_{max}$（KBr）：3420，3280（NH，OH），1695（C＝o），1630（C＝C），$cm^{-1}$；$^1$H NMR δ（$CD_3OD$）：3.70（3H，s），4.25（1H，宽、t，J＝6 Hz），4.75（1H，d，J＝8 Hz），5.54（1H，d，J＝9 Hz），6.8—7.4（4H，宽），7.51（1H，s），ppm．$^{13}$C NMR（22.63 MHz．$CD_3OD$，下同）δ：135.8（C－2），63.0（C－3），55.0（C－5），22.6（C－6），107.8（C－7），126.9（C－8），117.6（C－9），118.9（C-10），120.8（C-11），111.4（C-12），136.8（C-13），36.2（C-14），32.6（C-15），109.2（C-16），151.8（C-17），58.0（C-18），65.2（C-19），43.6（C-20），96.6（C-21），167.0（C-22），101.0（C-1′），74.1（C-2′），78.2（C-3′），70.8（C-4′），78.0（C-5′），62.2（C-6′），51.0（$OCH_3$）ppm．以上数据与3α-二氢卡丹宾文献值[6]一致，并与卡丹宾氢化产物一致。

粉末状生物碱Ⅵ，得率0.018%，Rf0.46，高效液相色谱法证明与卡丹宾氢化产物3β-二氢卡丹宾[2]一致。

粉末状生物碱Ⅶ，得率0.0016%，白色无定形粉末，IR$\nu_{max}$（KBr）：3410，3400 NH，OH），1694（C＝O），1630（C＝C）$cm^{-1}$．MS m/z：545（M-1；$C_{27}H_{34}N_2O_{10}$-1），383（M-glucosyl），366（383-OH，$C_{21}H_{22}N_2O_4$），331，321，262，254，225，184，170，169，139，109，77，69，43．UV$\lambda_{max}$（EtOH，log ε）：227（4.1），245（4.05），282（3.6）nm．$^1$H NMR δ：3.36（3H，s），4.51（1H，m），4.83（1H，J＝8 Hz），6.06（1H，J＝9 Hz），6.9—7.5（4H，br.），7.51（1H，s），ppm．$^{13}$C NMR δ：134.3（C－2），54.1（C－3），48.1（C－5），18.3（C－6），111.4（C－7），128.1（C－8），118.0（C－9），119.0（C-10），121.1（C-11），111.4（C-12），137.0（C-13），29.7（C-14），27.5（C-15），108.1（C-16），153.1（C-17），61.7（C-18），57.9（C-19），37.8（C-20），96.2（C-21），166.4（C-22）；100.1（C-1′），74.5（C-2′），78.4（C-3′），71.3（C-4′），78.0（C-5′），62.5（C-6′），50.8（$OCH_3$）ppm．以上数据与文献[6]一致，即：3β-异二氢卡丹宾（3β-isodihydrocadambine）。

## 讨　论

团花树皮中含有鞣质12%，总生物碱0.34%，总皂甙0.1%。总生物碱中目前已知有13个，以卡丹宾为主要成分，占总碱约50%，其次是3α，及3β-二氢卡丹宾，3β-异二氢卡丹宾。已知后三种生物碱是降压活性成分：卡丹宾在2.0 mg/kg．i．v．没有显

示出降压活性；3α-二氢卡丹宾0.1 mg/kg，i. v. 降低血压20 mm Hg；3β-异二氢卡丹宾 2 mg/kg，i. v. 降低血压15 mm Hg；卡丹宾经氢化所得的3α-二氢卡丹宾0.5mg/kg，i. v.，降血压30 mm Hg；3β-二氢卡丹宾降压活性与它相同[6]。上述降压活性已与利血平（reserpine）具有相同的效价（利血平0.25—0.5 mg/kg，i. v.），但利血平长期服用会导致忧郁型精神病等副作用，寻找利血平代用品一直为人们所关注，团花树皮的降压有效成分是有一定希望的。

3α及3β-二氢卡丹宾是卡丹宾分子中 $C_3$—$C_{19}$间的氧桥断裂的产物，用氢化法可以实现。但开环产物不够稳定，长久地暴露在空气中会导致闭环，转化为卡丹宾，若能克服这一条，团花将有可能成为新型降压药物的新资源。

**致谢** 本项目光谱由本所植化室仪器组、云南大学实验中心测定；陈贵清作高效液相色谱分析，焦云春分离氢化产物，周俊教授给予指导。

## 参 考 文 献

1 Banerje N, Dutta N L. *Indian J Chem* 1976; 14B: 164—165
2 Jaip S K, Tarafder C R. *Economic Botany* 1970; 24(3): 250
3 Brown R T, Fraser S B. *Tetrahedron Letter* 1974; 23: 1957—1959
4 Handa S S, Gupta S K, Vasisht K, et al. *Planta Medica* 1984; 51(4): 358
5 Banerje N. *Indian J Chem* 1977; 15B: 654—655
6 Katsuya E, Yoshiteru O, Hiroyuki K, et al. *Planta Medica* 1983; 49: 188—190